

明 細 書

発 明 の 名 称

燃料電池用セパレータ及びその成形原料

技 術 分 野

- 5 本発明は、固体高分子型の燃料電池等に使用される燃料電池用セパレータ及びこれを成形するための成形原料に関するものである。

背 景 技 術

- 10 燃料電池、例えば固体高分子型の燃料電池は、固体高分子膜を挟んでアノード電極及びカソード電極とセパレータとを設けて単セルを構成し、この単セルを数百個のオーダで積み重ねてなり、アノード電極側にセパレータに形成せるガス供給溝を通して水素等の燃料ガスを供給すると共にカソード電極側に酸素等の酸化ガスを供給することによって、電気化学反応を生ぜしめて、燃料が有する化学エネルギーを電気エネルギーに変換し出力するようになっている。

- 15 このような燃料電池に用いられるセパレータの材質特性としては、各単セルで発生した電流がセパレータを通して流れ、また隣接する単セルは、各々のセパレータを相互に密着させることで、回路的に直列接続構造となるように形成されることから、セパレータ自身の固有抵抗（体積抵抗）と共に、セパレータ同士を重ねて締付けたときのセパレータ表面間及びセパレータとそれに密着する電極接面間の接触抵抗が可及的に小さくなることが要求される。

- 20 また、燃料ガスと酸化ガスとを完全に分離した状態で各々の電極に供給するために、高度のガス不透過性が必要とされる。さらに、前記したように、多数の単セルを積層して組立てられることから、セパレータの肉厚をできるだけ薄くし、かつ、このように薄肉化した場合でも、何百枚にも及ぶセパレータをスタックし、それらを締め付けて固定することで燃料電池が組立てられる関係から、充分な機械的強度を有し、また、良好な成形精度が得られることが要求される。
- 25

このような特性が要求されるセパレータとして、例えば純銅やステンレス鋼等の金属板を用いたものが知られているが、これら金属系の材料では、燃料ガスとしての水素ガスが接触するために水素脆性による材質劣化等が生じ易く、長期安

定性に欠けるという問題がある。

そこで近年、黒鉛粉末に、結合剤（バインダー）としてフェノール樹脂等の熱硬化性樹脂を配合し、加圧成形した成形体をセパレータとして採用した燃料電池の開発が進められている。黒鉛材は電気抵抗が小さく、しかも、耐食性に優れることから、上記した金属板を用いた場合の不具合が改善される。また、圧粉末成形体内部に生じる気孔空隙が上記のようなバインダーで埋められることで、或る程度

5 程度のガス不透過性を得ることができる。

このような黒鉛製セパレータは、従来、例えばパウダー状のフェノール樹脂等の熱硬化性樹脂とアルコール等の揮発性の有機溶媒とを攪拌してスラリー状とし、これを黒鉛粉末に配合して混練した後に乾燥し、次いで、所定の平均粒径となるまで粉砕する工程を経て製造された樹脂配合黒鉛粉末を、成形原料として製造（加圧成形）されている。上記の粉末砕工程で、混練により非導電性の樹脂により表面が覆われた黒鉛粉末が解砕され、これに伴って黒鉛面が露出した原料粉末が形成される。次いで、この原料粉末を所定の金型に充填し、加圧成形することによって燃料電池用セパレータが形成されている。

10 15

この場合、樹脂量が多い程、機械的強度やガス不透過性が良好となる。したがって従来は、まず燃料電池用セパレータとして必要な機械的強度やガス不透過性の要件を満足させ得る樹脂量を定めて黒鉛製セパレータが製造されている。

しかしながら、上述したような製造法により形成される従来の黒鉛製セパレータでは、接触抵抗等の電気的特性は必ずしも十分に満足し得るものとはなっていない。つまり、この電気的特性は樹脂量が少ないほど良好となるものの、樹脂量を少なくすると機械的強度やガス不透過性が低下することから、従来は樹脂量をそれ程少なくすることができず、このために良好な電気的特性を併せもつものとはなっていない。

20

25 発 明 の 開 示

本発明は、このような問題を生じることなく、機械的、電気的に優れた特性を発揮しうるセパレータを得ることができる燃料電池用セパレータの成形原料を提供すると共に、この原料を使用してなる燃料電池用セパレータを提供することを

目的とする。

すなわち、本発明の燃料電池用セパレータの成形原料は粒状複合材の集合物であり、各粒状複合材は、黒鉛粉末を硬化性樹脂及びカーボンナノ物質からなる被覆層で被覆してなるものである。好ましい実施の形態にあつて、かかる成形原料は、黒鉛粉末：55～91質量%、硬化性樹脂：9～25質量%及びカーボンナノ物質：3～30質量%（より好ましくは10～20質量%）からなる組成をなす。また、被覆層は、例えば、黒鉛粉末を被覆するカーボンナノ物質の層とこの層を更に被覆する硬化性樹脂の層とからなる2層構造をなすもの、又は硬化性樹脂にカーボンナノ物質を均一に分散させてなる混合層であるものとする事ができる。

黒鉛粉末としては、天然黒鉛、人造黒鉛、カーボンプラック、キッシュ黒鉛、膨脹黒鉛等、如何なる種類のものを用いても良く、コスト等の条件を考慮して任意に選択することができるが、平均粒径が50～150 μm であり且つ固定炭素が98%以上のものを使用することが好ましい。一般には、電気的特性の面から天然黒鉛や人造黒鉛を使用することが好ましい。なお、成形原料における黒鉛粉末の配合比率が55質量%未満である場合や黒鉛粉末の平均粒径が50 μm 未満であると、セパレータの電気的特性を十分に確保することが困難であり、また黒鉛粉末の配合比率が91質量%を超える場合や黒鉛粉末の平均粒径が150 μm を超える場合には、十分なセパレータ強度を確保することが困難である。

硬化性樹脂としては、黒鉛粉末との濡れ性に優れたレゾール系又はノボラック系のフェノール樹脂が最適する。なお、フェノール樹脂の他、エポキシ樹脂（ビスフェノールA型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、脂環型エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂等）、不飽和ポリエステル樹脂（オルソフタル酸系、イソフタル酸系、テレフタル酸系、アジピン酸系、ヘット酸系（HET酸；ヘキサクロール-3,6-エンドメチレン-テトラヒドロ無水フタル酸）、3,6-エンドメチレン-テトラヒドロ無水フタル酸系、マレイン酸系、フマル酸系、イタコン酸系等）、ビニルエステル樹脂（ノボラック型ビニルエステル樹脂

脂、ビスフェノール型ビニルエステル樹脂等)、アリルエステル樹脂(テレフタル酸、イソフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等の多価カルボン酸のエステル、エチレングリコール、プロピレングリコール、1、4-ブタンジオール、ネオペンチルグルコール等の多価アルコール、及びアリルアルコールから製造されるもの等)、アルキド樹脂、アクリル樹脂、メラミン樹脂、キシレン樹脂、グアナミン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、フラン樹脂、イミド樹脂、ウレタン樹脂、ユリア樹脂等を使用することも可能である。なお、成形原料における硬化性樹脂の配合比率が9質量%未満では、十分なセパレータ強度や成形性(樹脂流動性)を確保することが困難であり、25質量%を超える場合には、電気的特性の向上を期待し難い。

カーボンナノ物質としては、カーボンナノファイバ又はフラーレン(C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{78} 等)等を使用することができる。一般には、カーボンナノファイバを使用することが好ましい。カーボンナノファイバは、カーボンナノチューブ、グラファイトウィスカー、フィラメンタスカーボン、グラファイトファイバ、極細炭素チューブ、カーボンチューブ、カーボンフィブリル、カーボンマイクロチューブ等とも称せられるもので、ファイバ(チューブ)を形成するグラファイト膜が単層をなすもの(SWNT)と多層をなすもの(MWNT)とがある。本発明で使用されるカーボンナノファイバとしては、単層、多層の何れでもよく、またチューブ形態も限定されない(例えば、カーボンナノホーン等でもよい)が、電気的特性及び樹脂マトリックスとの相性等に優れたものが好適する。例えば、裁頭円錐状の筒体を重ねたような形態をなすもの(カルベール(登録商標))、樽状の形態をなすもの或いは繊維径50~200nmのもの(VGNF, VGCF(登録商標))等を使用することができる。なお、成形原料におけるカーボンナノファイバ等のカーボンナノ物質の配合比率が3質量%未満では、カーボンナノ物質による電気的特性及び機械的強度の向上効果があまり期待できず、30質量%を超えると、加圧成形時における被覆層の黒鉛粉末間への流動、充填が充分に行われず、機械的強度及びガス不透過性が不十分となる虞れがある。特に、カーボンナノ物質による電気的特性及び機械的強度の大幅な向上並びに充分な成形

精度の確保を図るためには、カーボンナノ物質の配合比率を10～20質量%としておくことが好ましい。

- また、本発明の燃料電池用セパレータは、上記した成形原料を、所定の成型型を使用して加圧成形してなるものである。加圧成形は、加熱温度：150～200℃及び成形圧力：15～20MPaの条件で行なうことが好ましい。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の燃料電池用セパレータを示す正面図である。

図2は、当該セパレータを使用した燃料電池の一例を示す要部の縦断側面図である。

- 図3は、当該セパレータの成形原料を構成する粒状複合材の形態の一例を示す縦断側面図である。

図4は、当該セパレータの成形原料を構成する粒状複合材の形態の変形例を示す縦断側面図である。

図5は、当該成形原料の加圧成形前の状態を示す縦断側面図である。

- 図6は、は当該成形原料の加圧成形後の状態を示す縦断側面図である。

発明を実施するための最良の形態

- 図1は本発明に係る燃料電池用セパレータ4を示しており、図2はこのセパレータ4を使用した燃料電池の一例を示している。而して、この燃料電池は、図2に示す如く、例えばフッ素系樹脂により形成されたイオン交換膜である固体高分子膜1とこれを両側から挟むアノード電極2及びカソード電極3とこれらを更に両側から挟むセパレータ4、4とからなる単セル5を数百個のオーダで積層し、その両端に集電板（図示せず）を配置したスタック構造に構成されている。アノード電極2及びカソード電極3は、炭素繊維系で織成したカーボクロスやカーボンペーパー或いはカーボンフェルトにより構成されている。

- 各セパレータ4は、図1に示す如く、外周側部分に水素含有の燃料ガスが流れる燃料ガス孔6、7と酸素含有の酸化ガスが流れる酸化ガス孔8、9とを形成してなる矩形薄板状のものである。これらの孔6～9は、単セル5を積層したときにおいて、燃料電池の内部をそれぞれ長手方向に貫通して、燃料ガス供給マニホ

ールド、燃料ガス排出マニホールド、酸化ガス供給マニホールド及び酸化ガス排出マニホールドを構成する。

上記各孔 6～9 の内側表面には任意パターンの溝部 10 からなる流路が形成されている。この溝部 12 のパターンは、図 1 に示すものの他、例えば多数の突起間に格子状に設けられたものであってもよい。この溝部 10 により、図 2 に示すように、アノード電極 2 側のセパレータ 4 では、アノード電極 2 表面との間に燃料ガス流路 11 が形成され、隣接するセパレータ 4 との間に冷却水流路 12 が形成される。一方、カソード電極 3 側のセパレータ 4 では、カソード電極 3 表面との間に酸化ガス流路 13 が形成される。

上記構成の燃料電池においては、外部に設けられた燃料ガス供給装置から供給された水素を含有する燃料ガスが、前記した燃料ガス供給マニホールドを経由して各単セル 5 の燃料ガス流路 11 に供給され、各単セル 5 のアノード電極 2 側において $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ の電気化学反応が生じる。反応後の燃料ガスは各単セル 5 の燃料ガス流路 11 から燃料ガス排出マニホールドを経由して外部に排出される。

同時に、外部に設けられた酸化ガス供給装置から供給された酸素を含有する酸化ガス（空気）が前記酸化ガス供給マニホールドを経由して各単セル 5 の酸化ガス流路 13 に供給され、各単セル 5 のカソード電極 3 側で $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ の電気化学反応が生じる。反応後の酸化ガスは各単セル 5 の酸化ガス流路 13 から酸化ガス排出マニホールドを経由して外部に排出される。

上記した電気化学反応に伴い、全体としては $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ の電気化学反応が進行し、この反応によって、燃料が有する化学エネルギーが電気エネルギーに変換され所定の電池性能が発揮される。なお、この燃料電池は約 80～100℃の温度範囲で運転されるが、運転中は外部に設けられた冷却水供給装置から冷却水が供給され、これが前記冷却水路 12 を通して循環されることによって、上記記の温度範囲に保持されるようになっている。

セパレータ 4 は、通常、厚さ 1～3 mm 程度の薄板状に形成され、深さ 0.3～1.5 mm 程度の溝部 10 が、アノード電極 2 側のセパレータ 4 ではその両面

に、カソード電極 3 側のセパレータ 4 ではその片面に設けられて、前記した燃料ガス流路 1 1、冷却水流路 1 2 及び酸化ガス流路 1 3 が形成されている。

而して、セパレータ 4 は、黒鉛粉末 2 1 を硬化性樹脂 2 2 とカーボンナノ物質 2 3 とからなる被覆層 2 4 で被覆してなる粒状複合材 2 5 の集合体である成形原料 2 0 を使用して、所定の成形型により加圧成形（圧縮成形）されたものである。

5 前述した如く、成形原料 2 0 における各成分の配合比率は、黒鉛粉末を 55～91 質量%とし、硬化性樹脂を 9～25 質量%とし、カーボンナノ物質を 3～30 質量%（より好ましくは 10～20 質量%）としておくことが好ましい。黒鉛粉末 2 1 としては、平均粒径が 50～150 μm であり且つ固定炭素が 98%以上の天然黒鉛又は人造黒鉛が好適する。硬化性樹脂としては、黒鉛粉末との濡れ性に優れるフェノール樹脂が最適する。カーボンナノ物質 2 3 としては、カーボンナノファイバ又はフラーレンが使用されるが、この例ではカーボンナノファイバを使用している。カーボンナノファイバとしては、SWNT, MWNT の何れでもよいが、特に、電気的特性に加えて樹脂マトリックスとの相性等に優れたものが使用される。

10 15

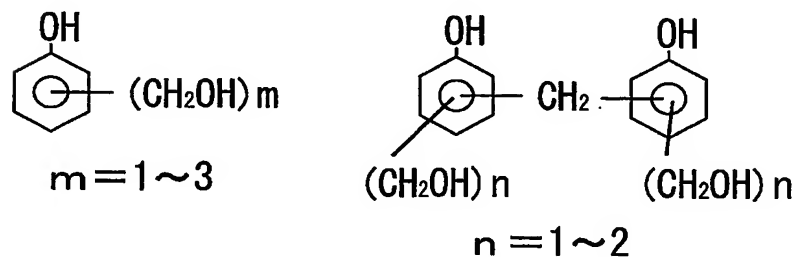
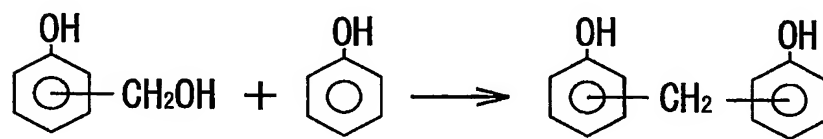
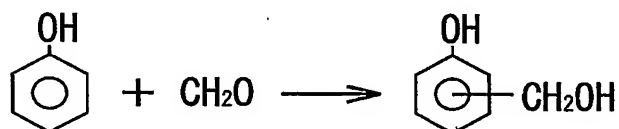
粒状複合材 2 5 は、黒鉛粉末 2 1 を硬化性樹脂（フェノール樹脂等） 2 2 及びカーボンナノファイバ 2 3 からなる被覆層 2 4 で被覆してなるものであるが、被覆層 2 4 は、例えば、図 3 又は図 4 に示す形態をなす。すなわち、図 3 に示す粒状複合材（以下「第 1 粒状複合材」という） 2 5 では、被覆層 2 4 が、黒鉛粉末 2 1 を被覆するカーボンナノファイバ 2 3 の層（以下「カーボンナノ物質層」という） 2 4 b と、黒鉛粉末 2 1 をカーボンナノ物質層 2 4 b で被覆したもの（以下「カーボンナノ物質被覆黒鉛粒子」という）を更に被覆する硬化性樹脂 2 2 の層（以下「樹脂層」という） 2 4 a と、からなる 2 層構造をなす。この第 1 粒状複合材 2 5 は、黒鉛粉末 2 1 の表面にカーボンナノファイバ 2 3 を付着ないし接着させてカーボンナノ物質被覆黒鉛粒子を得た上で、このカーボンナノ物質被覆黒鉛粒子を樹脂 2 2 で被覆させることによって製造される。また、図 4 に示す粒状複合材（以下「第 2 粒状複合材」という）では、被覆層 2 4 が硬化性樹脂 2 2 にカーボンナノファイバ 2 3 を均一に分散させてなる混合層をなす。第 2 粒状複

20 25

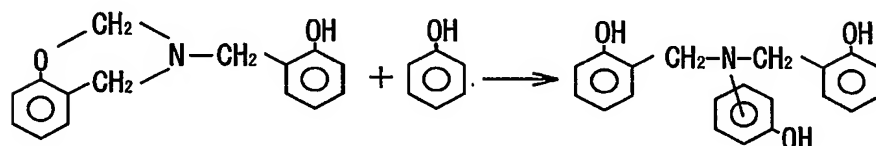
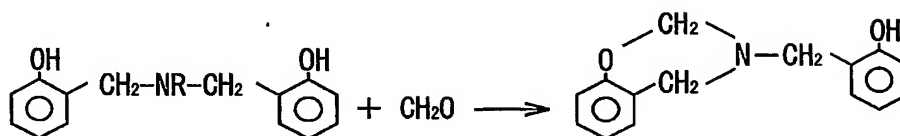
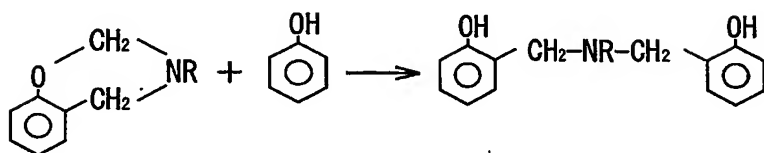
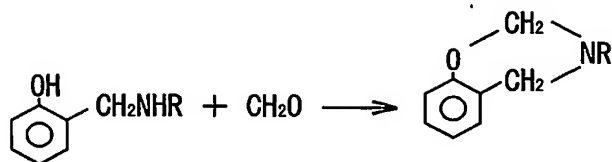
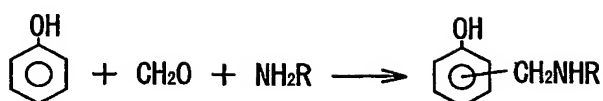
合材は、例えば、カーボンナノファイバ 2 3 と微粉末状の硬化性樹脂（粒径を黒鉛粉末 2 1 より小さくしたもの） 2 2 との混合粉を、黒鉛粒子 2 1 の表面に付着ないし接着することにより製造される。

- 5 ところで、第 1 粒状複合材 2 5 の樹脂層 2 4 a を形成する場合において、樹脂の原料溶液の攪拌中にカーボンナノ物質被覆黒鉛粒子の表面で樹脂の重合反応が生じるようにすることが好ましい。例えば、硬化性樹脂 2 2 としてフェノール樹脂を使用する場合において、フェノール樹脂の主原料であるフェノール類及びホルムアルデヒド類と反応触媒ないし一般的な反応溶媒とを仕込んだ反応容器内に
- 10 カーボンナノ物質被覆黒鉛粒子又は黒鉛粉末を添加して、それらを混合攪拌しつつ所定の温度に加熱することによって、フェノール樹脂 2 2 が、カーボンナノ物質被覆黒鉛粒子又は黒鉛粉末 2 1 の表面に強固に付着するようにする。この場合におけるフェノール樹脂（樹脂層 2 4 a）は、例えば、反応例 1 又は反応例 2 に示す如き反応によって得られる。

（反応例 1）



(反応例 2)



(Rは、水素又はメチル基、エチル基等の低級アルキル基を示す。)

上記のフェノール類とはフェノール及びフェノールの誘導体を意味するもので、例えばフェノールの他にm-クレゾール、レゾルシノール、3, 5-キシレノール等の3官能性のもの、ビスフェノールA、ジヒドロキシジフェニルメタン等の4官能性のもの、o-クレゾール、p-クレゾール、p-terブチルフェノール、p-フェニルフェノール、p-クミルフェノール、p-ノニルフェノール、2, 4又は2, 6-キシレノール等の2官能性のo-又はp-置換のフェノール類等を挙げることができる。さらに塩素または臭素で置換されたハロゲン化フェノール等も使用することが可能であり、また、これらから一種類選択して用いる他、複数種のものを混合して用いることもできる。

また、フェノール類と共にフェノール樹脂の主原料となるアルデヒド類としては、ホルムアルデヒドの水溶液の形態であるホルマリンが最適するが、トリオキサン、テトラオキサン、パラホルムアルデヒドのような形態のものを用いることもでき、その他、ホルムアルデヒドの一部あるいは大部分をフルフラールやフルフリルアルコールに置き換えることも可能である。

また、フェノール類とアルデヒド類を付加縮合反応させる触媒としては、レゾール型フェノール樹脂の合成時に使用される塩基性触媒を挙げることができる。但し、生成されるフェノール樹脂がアンモニアレゾール型フェノール樹脂となる触媒、例えばアンモニア、第一級アミン、第二級アミンなどの含窒素化合物は好ましくない。アンモニア、第一級アミン、第二級アミンなどの含窒素化合物を触媒としてフェノール樹脂を合成すると、触媒に起因するアンモニアなどの含窒素系不純物がフェノール樹脂中に多く残存する可能性がある。これらの触媒を用いると、レゾール型フェノール樹脂の合成に必要な塩基性雰囲気と樹脂骨格中に窒素成分を導入するための反応要素を兼用させることが可能になるが、その反面、触媒が樹脂反応に参加するに伴って副反応を生じ、これにより含窒素系不純物が生じて少なからずフェノール樹脂中に残存することになるのである。そしてフェノール樹脂中に窒素系不純物が残存する結果、成形材料中の窒素成分の含有量が多くなると、この成形材料を成形して作製されたセパレータを搭載する燃料電池には、次のような悪影響がある。すなわち、燃料電池の運転時に、不凍性かつ低電導性の冷却水をセルスタック間に流す必要があるが、この際にセパレータ中に含まれている含窒素系不純物が冷却水中にイオン化した状態で流出又は溶出し、この結果、冷却水の電気伝導度が増加し、セパレータ間の電気の漏電や起電力の低下が生じ易くなり、燃料電池の安定性が低下する虞れがある。冷却後の電気伝導度は $200\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下の低導率に維持されるのが望ましいが、含窒素系不純物の溶出により許容範囲を逸脱する虞れがある。したがって、窒素成分の含有量は理想的には0%であるが、成形材料中の窒素成分の含有量を0.3質量%以下に規制することによって、窒素成分の流出や溶出を実質的に防ぐようにすることが好ましい。このように成形原料中の窒素成分含有量を少なくするためには、

- フェノール類とアルデヒド類を付加縮合反応させる触媒として、ナトリウム、カリウム、リチウムなどのアルカリ金属の酸化物や水酸化物や炭酸塩、カルシウム、マグネシウム、バリウムなどアルカリ土類金属の酸化物や水酸化物や炭酸塩、第三級アミンを用いるのが好ましく、これらのうち1種のを単独で用いる他、
- 5 2種以上のものを併用することもできる。具体例としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸ナトリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化バリウム、炭酸カルシウム、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、1, 8-ジアザビシクロ [5, 4, 0] ウンデセン-7などを挙げることができる。こ
- 10 れらのアルカリ金属又はアルカリ土類金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩は、いずれも窒素成分を全く含有せず、また第三級アミンは窒素成分を含有するが第三級アミンではこの窒素成分はメチロール基に付加するようなことがないものであり、窒素成分がフェノール樹脂の分子中に取り込まれるようなことなく、フェノール樹脂を良好に調製することができるものである。なお、成形原料中に窒素成分が
- 15 極力混入しないようにする上からも、黒鉛粉末として固定炭素が98%以上であるものを使用することが好ましい。

- 粒状複合材25は上記のようにして得ることができるが、かかる粒状複合材25の集合物である本発明に係る成形原料20を使用することによって、冒頭で述べた問題を生じず、電気的特性、機械的強度及びガス不透過性に優れたセパレータ4を得ることができる。
- 20

- すなわち、成形原料20（セパレータ4を成形するに必要且つ十分な量の粒状複合材25）を、所定のセパレータ成型型（セパレータ4の形状に対応する成形面を有する成型型）に充填して、熱間で加圧成形（一般に、加熱温度：150～200℃、成形圧力：15～50MPa、成形時間（加圧時間）：数分）する。
- 25 なお、成形圧力が15MPa未満であると、得られる成形体密度が小さく、体積抵抗が大きくなって導電性に優れたセパレータを得ることが困難となり、50MPaを超える過度の面圧を加えると、被覆層24を構成する樹脂22又はカーボンナノファイバ23が黒鉛粉末21間から押し出されて成形体周辺領域に偏在す

る現象が顕著になり、接触抵抗が大きくなる虞れがある。また、成形温度は、樹脂 22 の加熱特性に応じて適宜設定されるものであるが、樹脂量が少ない場合の成形型内での黒鉛粉末 21 の流動性等、良好な成形性が得られるように、通常は上記のように 150℃以上に設定しておくことが好ましい。しかし、200℃を超えると成形体の膨れ現象が発生し、さらに高温になると樹脂 22 が炭化する虞れがある。

成形型に充填された成形原料 20 つまり粒状複合材 25 は、黒鉛粉末 21 の表面全体を樹脂 22 及びカーボンナノファイバ 23 からなる被覆層 24 で被覆されているから、加圧成形においては、加熱に伴って軟化する樹脂 22 により、個々の黒鉛粉末 21 が成形型内で樹脂 22 に相当する流動性を示し、これによって樹脂 22 が硬化した後も成形型に良く馴染んだ成形体、つまり形状精度の良好な成形体を得ることができる。

成形原料 20 を成形型に充填した状態では、図 5 に示す如く、粒状複合材 25 相互の接触部間に空隙 27 が存在しているが、加圧成形により粒状複合材 25 に強力な圧縮力が作用すると、被覆層 24 を構成する樹脂 22 が空隙 27 へと流動して、空隙 27 を充填する。すなわち、粒状複合材 25 に作用する圧縮力（加圧力）は、粒状複合材 25 相互の接触部において高く、空隙 27 に臨む非接触部において低いことから、当該接触部における樹脂部分が空隙 27 へと流動し、その結果、図 6 に示す如く、黒鉛粉末 21 相互間が被覆層 24 を構成する混合材（樹脂 22 とカーボンナノファイバ 23 との混合材）24A によって充填されることになる。つまり、混合材 24A のマトリックス内に黒鉛粉末 21 が均一に分散配置された緻密な形態（ガス不透過性に優れた形態）に成形されることになる。ところで、加圧成形による圧縮力が特に高くなる前記接触部において黒鉛粉末 21 同士が局部的に接着することにはあるにしても、各黒鉛粉末 21 の外周面はその殆どが混合材 24A により囲繞されることになり、黒鉛粉末 21 間は混合材 24A により非接触状態にある。しかし、混合材 24A は、樹脂 22 に導電性の極めて高いカーボンナノファイバ 23 を分散させたものであるから、黒鉛粉末 21 間に樹脂のみが充填されている場合に比して、全体としての導電性は飛躍的に向上し、

電気的特性に優れたセパレータ 4 が得られる。また、一般に、黒鉛粉末 2 1 が露出していないセパレータ表面においては、樹脂リッチとなって隣接配置の電極との接触抵抗が高くなる傾向にあるが、本発明のものでは、当該セパレータ表面がカーボンナノファイバ 2 3 を含む混合材 2 4 A で被覆されていることから、非導電性の樹脂のみで被覆されたものに比して、導電性が極めて高くなり、接触抵抗が大幅に低減することになる。さらに、カーボンナノファイバ 2 3 は導電性のみならず機械的強度及び弾性にも優れたものであるから、樹脂量が少なく黒鉛粉末 2 1 を囲繞する樹脂層が薄い場合にも、樹脂層がカーボンナノファイバ 2 3 により効果的に補強されることになり、セパレータ 4 全体としての機械的強度が大幅に向上する。したがって、セパレータ 4 を可及的に薄肉化することが可能となり、より小型で且つ軽量の燃料電池を得ることができる。

なお、セパレータ 4 は、上記した如く成形原料 2 0 をセパレータ成型型に充填して加圧成形する他、成形原料 2 0 を、セパレータとしての最終形状に近似する形状に加圧成形（予備成形）した上、得られた予備成形体をセパレータ成型型に装填して、最終的なセパレータ形状に加圧成形するようにすることもできる。予備成形は冷間（室温）で行なうことができ、熱間で行なうにしても 1 0 0 °C 以下の温度に設定しておくことが好ましい。

（実施例 1）

実施例 1 として、図 3 に示す粒状複合材（第 1 粒状複合材）2 5 を得た上、この粒状複合材 2 5 の集合体である成形原料 2 0 を使用して、図 1 に示す形状の燃料電池用セパレータ 4 を加圧成形した。

すなわち、乾式混合法により平均粒径 1 0 0 μ m の鱗片状黒鉛粉末の表面にカーボンナノファイバを付着させたカーボンナノ物質被覆黒鉛粒子を得た。そして、攪拌機付きの反応容器に、 α -クレゾール（水に対する常温での溶解度 2. 0）、フェノール、ホルマリン及び水酸化カリウムを仕込み、更に上記カーボンナノ物質被覆黒鉛粒子を仕込んで、これらを混合攪拌しながら 6 0 分を要して 9 0 °C まで昇温し、そのまま 4 時間反応を行った。次に、2 0 °C まで冷却した後、反応容器の内容物をヌッチェにより濾別することによって含水顆粒物を得た。しかる後、

この含水顆粒物を熱風循環式乾燥器（器内温度：45℃）により約48時間乾燥させて、粒状複合材を得た。黒鉛粉末、カーボンナノファイバ及びフェノール樹脂の配合比率は、表1に示す如く、黒鉛粉末：77質量%、フェノール樹脂：20質量%及びカーボンナノファイバ：3質量%とした。

- 5 そして、成形原料（セパレータの形状に応じた量の粒状複合材）をセパレータ成形型に充填して、成形圧力：20MPa、成形温度：170℃、加圧時間：3分の条件で加圧成形することによって、本発明に係る燃料電池用セパレータ（以下「第1実施例セパレータ」という）を得た（本成形工程）。

- 10 さらに、上記粒状複合材を成形原料として、上記と同一条件の加圧成形を行うことによって、第1実施例セパレータと同一性状をなす第1～第3試験片を得た。なお、第1試験片は縦：50mm、横80mm、厚さ：2mmの矩形板であり、第2試験片は縦横：20mm、厚さ：2mmの正方形板であり、第3試験片は縦80mm、横：10mm、厚さ4mmの矩形板である。

（実施例2）

- 15 実施例2として、黒鉛粉末、フェノール樹脂及びカーボンナノファイバの配合比率を、表1に示す如く、黒鉛粉末：75質量%、フェノール樹脂：20質量%及びカーボンナノファイバ：5質量%とした点を除いて、実施例1と同様にして、図3に示す形態の粒状複合材（第1粒状複合材）を得た。そして、得られた粒状複合材を成形原料として、実施例1と同様にして、第1実施例セパレータと同一形状のセパレータ（以下「第2実施例セパレータ」という）及び実施例1で得た各試験片と同一形状の第1～第3試験片を製造した。

（実施例3）

- 25 実施例3として、黒鉛粉末、フェノール樹脂及びカーボンナノファイバの配合比率を、表1に示す如く、黒鉛粉末：70質量%、フェノール樹脂：20質量%及びカーボンナノファイバ：10質量%とした点を除いて、実施例1と同様にして、図3に示す形態の粒状複合材（第1粒状複合材）を得た。そして、得られた粒状複合材を成形原料として、実施例1と同様にして、第1実施例セパレータと同一形状のセパレータ（以下「第3実施例セパレータ」という）及び実施例1で

得た各試験片と同一形状の第1～第3試験片を製造した。

(実施例4)

5 実施例4として、黒鉛粉末、フェノール樹脂及びカーボンナノファイバの配合比率を、表1に示す如く、黒鉛粉末：60質量%、フェノール樹脂：20質量%及びカーボンナノファイバ：20質量%とした点を除いて、実施例1と同様に
して、図3に示す形態の粒状複合材（第1粒状複合材）を得た。そして、得られた粒状複合材を成形原料として、実施例1と同様に、第1実施例セパレータと同一形状のセパレータ（以下「第4実施例セパレータ」という）及び実施例1で
得た各試験片と同一形状の第1～第3試験片を製造した。

10 (実施例5)

実施例5として、黒鉛粉末、フェノール樹脂及びカーボンナノファイバの配合比率を、表1に示す如く、黒鉛粉末：50質量%、フェノール樹脂：20質量%及びカーボンナノファイバ：30質量%とした点を除いて、実施例1と同様に
して、図3に示す形態の粒状複合材（第1粒状複合材）を得た。そして、得られた粒状複合材を成形原料として、実施例1と同様に、第1実施例セパレータと同一形状のセパレータ（以下「第5実施例セパレータ」という）及び実施例1で
15 得た各試験片と同一形状の第1～第3試験片を製造した。

(実施例6)

20 実施例6として、黒鉛粉末、フェノール樹脂及びカーボンナノファイバの配合比率を、表1に示す如く、黒鉛粉末：55質量%、フェノール樹脂：25質量%及びカーボンナノファイバ：20質量%とした点を除いて、実施例1と同様に
して、図3に示す形態の粒状複合材（第1粒状複合材）を得た。そして、得られた粒状複合材を成形原料として、実施例1と同様に、第1実施例セパレータと同一形状のセパレータ（以下「第6実施例セパレータ」という）及び実施例1で
25 得た各試験片と同一形状の第1～第3試験片を製造した。

(実施例7)

実施例7として、黒鉛粉末、フェノール樹脂及びカーボンナノファイバの配合比率を、表1に示す如く、黒鉛粉末：45質量%、フェノール樹脂：25質量%

及びカーボンナノファイバ：30質量%とした点を除いて、実施例1と同様に
して、図3に示す形態の粒状複合材（第1粒状複合材）を得た。そして、得られた
粒状複合材を成形原料として、実施例1と同様にして、第1実施例セパレータと
同一形状のセパレータ（以下「第7実施例セパレータ」という）及び実施例1で
5 得た各試験片と同一形状の第1～第3試験片を製造した。

（比較例1）

比較例1として、パウダー状のフェノール樹脂をボールミルで粉末砕混合した
後、メタノールを加えてスラリー状にし、これに実施例1で使用した黒鉛粉末を
加えて、攪拌すると共に60℃で乾燥した後、ミキサーで粉末砕して、樹脂－黒
10 鉛混合粉末を得た。黒鉛粉末、フェノール樹脂の配合比率は、表1に示す如く、
黒鉛粉末：80質量%、フェノール樹脂：20質量%とした。なお、フェノール
樹脂の粉末砕混合に当たり、途中でステアリン酸マグネシウムを添加した。

そして、得られた樹脂－黒鉛混合粉末を成形原料として、実施例1と同様にし
て、第1実施例セパレータと同一形状のセパレータ（以下「第1比較例セパレー
15 タ」という）及び実施例1で得た各試験片と同一形状の第1～第3試験片を製造
した。

（比較例2）

比較例2として、黒鉛粉末、フェノール樹脂の配合比率を、表1に示す如く、
黒鉛粉末：75質量%、フェノール樹脂：25質量%とした点を除いて、比較例
20 1と同様にして、樹脂－黒鉛混合粉末を得た。そして、得られた混合粉末を成形
原料として、実施例1と同様にして、第1実施例セパレータと同一形状のセパ
レータ（以下「第2比較例セパレータ」という）及び実施例1で得た各試験片と同
一形状の第1～第3試験片を製造した。

而して、以上のようにして得られた各セパレータの特性を確認すべく、実施例
25 1～7及び比較例1、2で得た各試験片を使用して、次のような特性試験を行っ
た。

すなわち、各第1試験片の固有抵抗（体積抵抗率）をJIS K7194に準
拠し、四探針法により測定した。また、各第2試験片について、2枚の第2試験

片を測定電極間に重ねて配置すると共に接触面圧 10 kg f / cm^2 で挟圧させた状態で、 1 A の電流を流したときの電圧を測定して、接触抵抗を求めた。さらに、各第3試験片の曲げ強度を、JIS K7174に準拠し、3点式曲げ強度測定法により測定した。これらの試験結果は、下記の表1に示す通りであった。

表 1

成形原料				セパレータ			
	黒鉛粉末 (質量%)	フェノール樹脂 (質量%)	カーボンナノファイバ (質量%)	体積抵抗 ($\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$)	接触抵抗 ($\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$)	曲げ強度 (MPa)	
実施例	1	77	20	3	9	16	46
	2	75	20	5	7	12	48
	3	70	20	10	5	8	52
	4	60	20	20	4	5	56
	5	50	20	30	3	4	59
	6	55	25	20	6	7	58
	7	45	25	30	5	6	60
比較例	1	80	20	—	11	20	40
	2	75	25	—	16	30	42

- 表 1 から明らかなように、カーボンナノファイバが配合された実施例 1 ～ 7 のものでは、カーボンナノファイバが配合されていない比較例 1, 2 のものに比して、体積抵抗及び接触抵抗が低く、特に接触抵抗については大幅に低減されており、更に曲げ強度も高くなっている。したがって、第 1 ～ 第 7 実施例セパレータ
- 5 を使用することにより、第 1 及び第 2 比較例セパレータを使用した場合に比して、燃料電池の性能を大幅に向上させることができると共に、燃料電池の小型化、軽量化を図ることができることが理解される。

産業上の利用の可能性

- 本発明によれば、電気的特性（導電性）や機械的強度等のセパレータ特性が従
- 10 来のものに比して飛躍的に向上した燃料電池用セパレータを得ることができ、燃料電池の性能を大幅に向上させることができる。

請 求 の 範 囲

1. 粒状複合材の集合体からなる成形原料であって、各粒状複合材が、黒鉛粉末を硬化性樹脂及びカーボンナノ物質からなる被覆層で被覆してなるものであることを特徴とする燃料電池用セパレータの成形原料。
- 5 2. 黒鉛粉末が、平均粒径が $50 \sim 150 \mu\text{m}$ であり且つ固定炭素が 98% 以上のものであることを特徴とする、請求項1に記載する燃料電池用セパレータの成形原料。
3. 黒鉛粉末： $55 \sim 91$ 質量%、硬化性樹脂： $9 \sim 25$ 質量%及びカーボンナノ物質： $3 \sim 30$ 質量%からなる組成をなすことを特徴とする、請求
- 10 項1に記載する燃料電池用セパレータの成形原料。
4. カーボンナノ物質がカーボンナノファイバであることを特徴とする、請求項1に記載する燃料電池用セパレータの成形原料。
5. 硬化性樹脂がフェノール樹脂であることを特徴とする、請求項1に記載する燃料電池用セパレータの成形原料。
- 15 6. 請求項1、請求項2、請求項3、請求項4又は請求項5に記載する成形原料を、所定の成形型を使用して、加圧成形してなるものであることを特徴とする燃料電池用セパレータ。
7. 加圧成形を加熱温度： $150 \sim 200^\circ\text{C}$ 及び成形圧力： $15 \sim 20 \text{ MPa}$ の条件で行なうことにより得られたものであることを特徴とする、請求
- 20 項6に記載する燃料電池用セパレータ。

Fig. 1

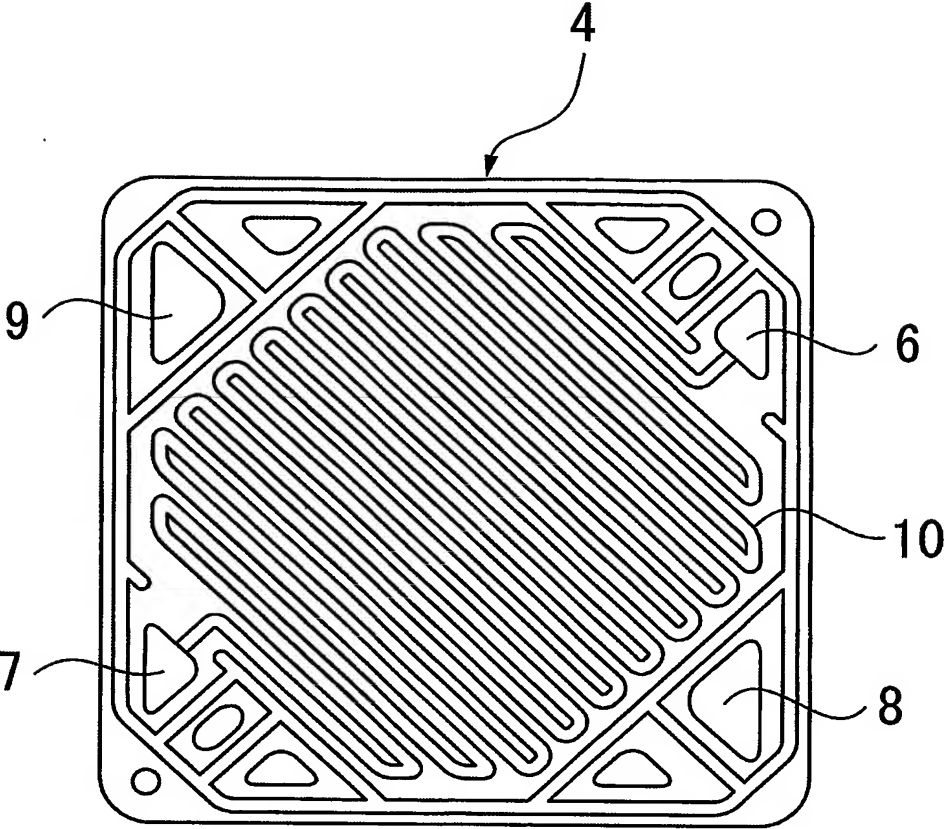


Fig. 2

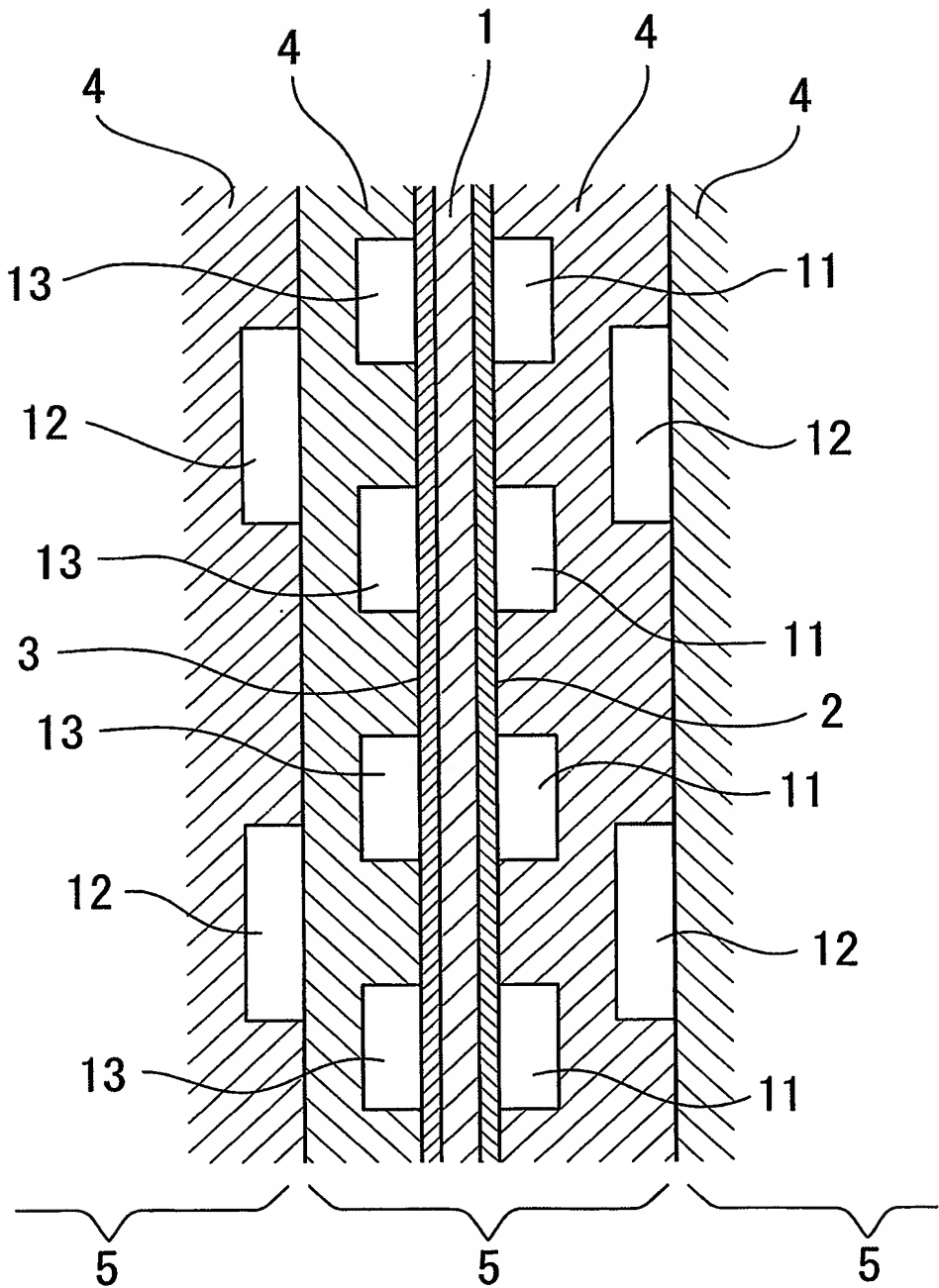


Fig. 3

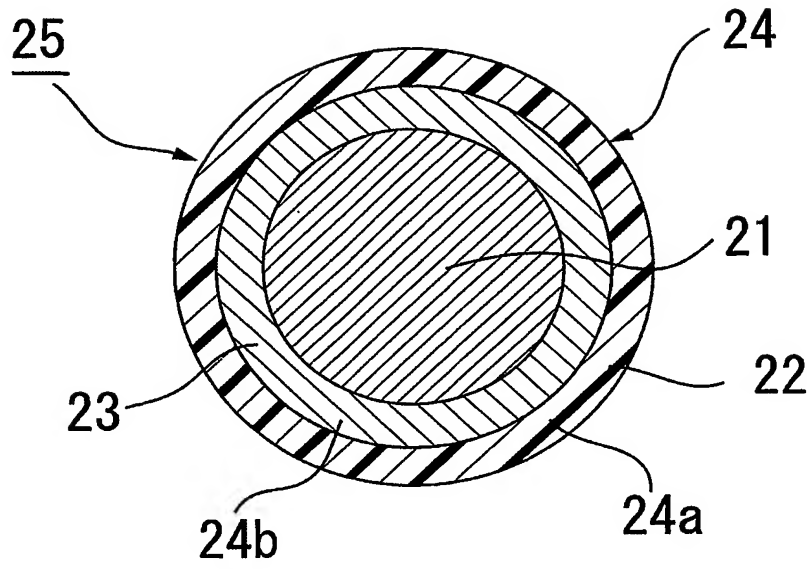
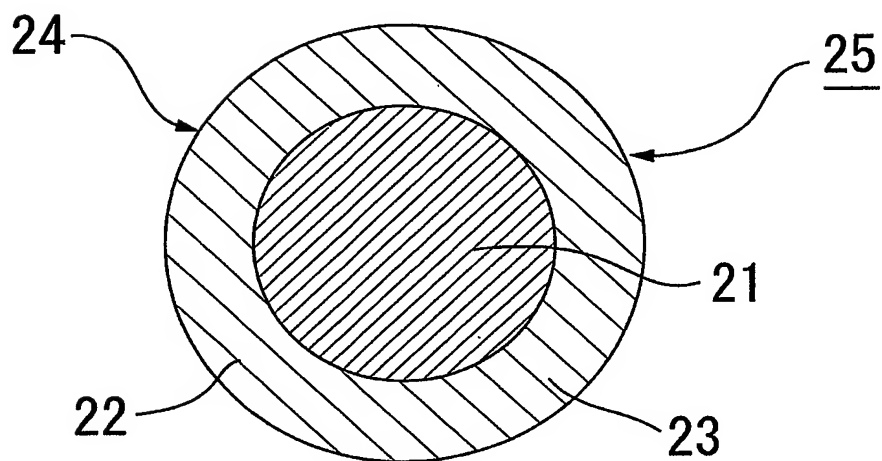
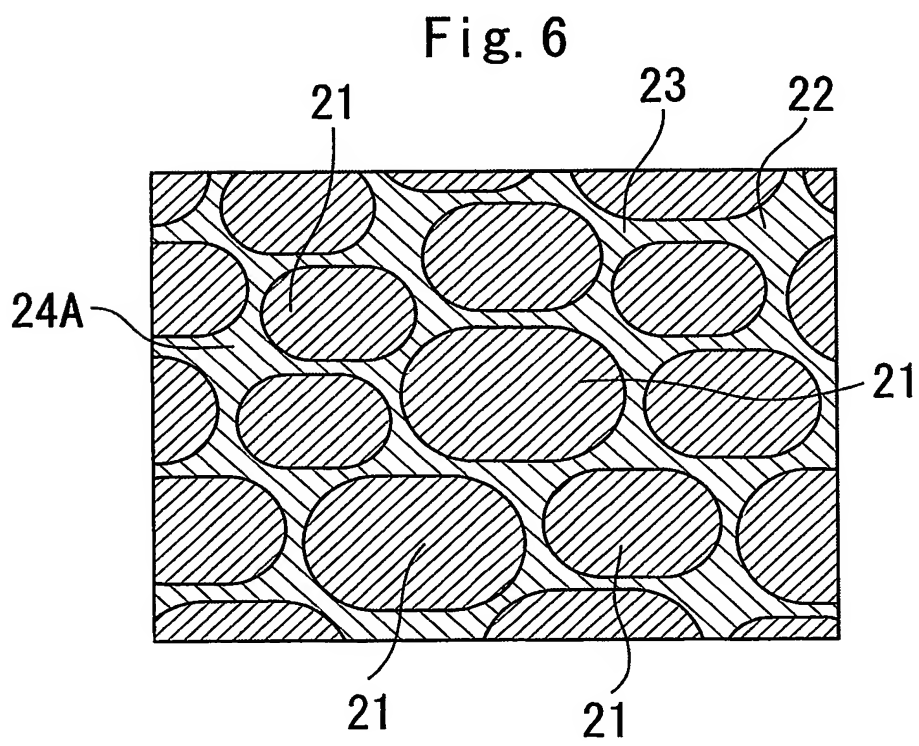
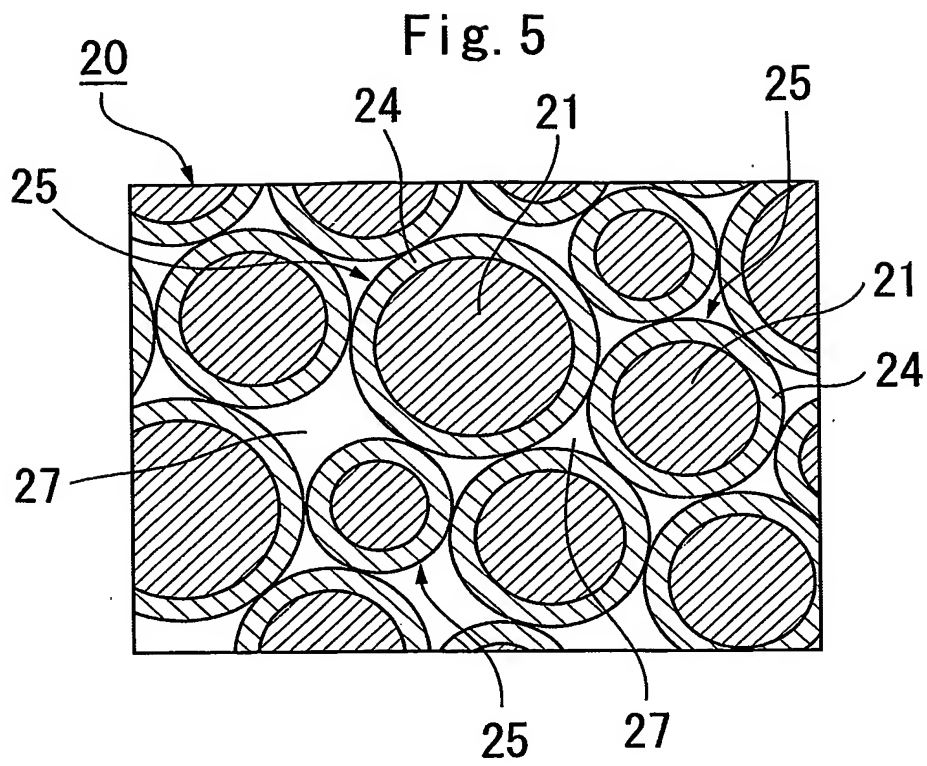


Fig. 4





INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10239

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01M8/02, H01M8/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M8/02, H01M8/10, C01B31/02, H01B1/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 1217675 A2 (NIPPON PILLAR PACKING CO., LTD.), 26 June, 2002 (26.06.02), Whole document, Figs. 1 to 3 & JP 2002-198066 A & US 2002/0146613 A1	1-7
Y	JP 2002-198065 A (Nippon Pillar Packing Co., Ltd.), 12 July, 2002 (12.07.02), Full text; Figs. 1 to 6 (Family: none)	1-7
Y	JP 2001-172582 A (Suzuki Sogyo Co., Ltd.), 26 June, 2001 (26.06.01), Claims (Family: none)	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
10 November, 2003 (10.11.03)

Date of mailing of the international search report
25 November, 2003 (25.11.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10239

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 01/51201 A1 (HYPERION CATALYSIS INTERNATIONAL, INC.), 19 July, 2001 (19.07.01), Claims & JP 2003-523913 A	1-7
A	US 2002/0048702 A1 (YAMAURA et al.), 25 April, 2002 (25.04.02), & WO 02/27831 A1 & EP 1328029 A1	1-7
A	JP 2002-100378 A (Kawasaki Steel Corp.), 05 April, 2002 (05.04.02), (Family: none)	1-7
A	EP 1061597 A2 (Kawasaki Steel Corp.), 20 December, 2000 (20.12.00), & JP 2001-236966 A	1-7
A	US 6063463 A (Xerox Corp.), 16 May, 2000 (16.05.00), & JP 11-273455 A	1-7
E,X	JP 2003-317733 A (Nippon Pillar Packing Co., Ltd.), 07 November, 2003 (07.11.03), Full text; Figs. 1 to 4 (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M 8/02, H01M 8/10.

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷. H01M 8/02, H01M 8/10, C01B31/02, H01B 1/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	EP 1217675 A2 (NIPPON PILLAR PACKING CO., LTD.) 2002. 06. 26, Whole document, Fig. 1~3 & JP 2002-198066 A & US 2002/0146613 A1	1~7
Y	JP 2002-198065 A (日本ピラー工業株式会社) 2002. 07. 12, 全文, 【図1】 ~ 【図6】 (ファミリーなし)	1~7
Y	JP 2001-172582 A (鈴木総業株式会社) 2001. 06. 26, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1~7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10. 11. 03

国際調査報告の発送日

25.11.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小川 進

4 X

8 4 1 4

印

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	WO 01/51201 A1 (HYPERION CATALYSIS INTERNATIONAL, INC.) 2001. 07. 19, CLAIMS & JP 2003-523913 A	1 ~ 7
A	US 2002/0048702 A1 (Yamaura et al.) 2002. 04. 25 & WO 02/27831 A1 & EP 1328029 A1	1 ~ 7
A	JP 2002-100378 A (川崎製鉄株式会社) 2002. 04. 05 (ファミリーなし)	1 ~ 7
A	EP 1061597 A2 (Kawasaki Steel Corporation) 2000. 12. 20 & JP 2001-236966 A	1 ~ 7
A	US 6063463 A (Xerox Corporation) 2000. 05. 16 & JP 11-273455 A	1 ~ 7
E, X	JP 2003-317733 A (日本ピラー工業株式会社) 2003. 11. 07, 全文, 【図1】 ~ 【図4】 (ファミリーなし)	1 ~ 7